

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 23/06

C08F 297/08

F16L 9/12

(11) 공개번호

10-2004-0106429

(43) 공개일자

2004년12월17일

(21) 출원번호 10-2004-7017512

(22) 출원일자 2004년10월29일

번역문 제출일자 2004년10월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004232

(87) 국제공개번호

WO 2003/093363

(86) 국제출원출원일자 2003년04월22일

(87) 국제공개일자

2003년11월13일

(30) 우선권주장

02076729.9

2002년04월30일

EP(EP)

(71) 출원인

솔베이 포리올레핀스 유럽 - 벨지움

벨기에 비-1050 브뤼셀 뤼 두 프린스 알버트 44

(72) 발명자

골드베르안느

벨기에 베-7900 뤼즈-앙-앵-오 아브뉴 데 스포르 3

시베르트파비앙

벨기에 베-1090 브뤼셀 끌로 로랑스 올리비에 14

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 폴리에틸렌 파이프 수지

요약

44 내지 55 중량% 의 고분자량 폴리에틸렌 분획 및 45 내지 56 중량% 의 저분자량 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌 수지로서;

상기 고분자량 폴리에틸렌 분획은 밀도가 0.913 내지 0.923 g/cm³ 이고 HLMI가 0.02 내지 0.2 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하고;

상기 저분자량 폴리에틸렌 분획은 밀도가 0.969 g/cm³ 이상이고 MI₂ (8/2) 가 100 g/10분을 초과하는 고밀도 폴리에틸렌을 포함하며;

g/cm³ 로 표시되는 수지의 밀도 D 및 상기 저분자량 분획 P₁ 의 중량 비율 사이의 관계가 0.055P₁ + 0.916 < D < 0.034P₁ + 0.937 로 정의되는 폴리에틸렌 수지.

색인어

폴리에틸렌 수지, 파이프, 동역학 점도, 파손 시간

명세서

기술분야

본 발명은 폴리에틸렌 수지, 보다 구체적으로는 파이프 수지로 사용하기에 적합한 류, 및 이러한 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 파이프 및 피팅류(fittings)의 제조를 위한, 상기 수지를 함유하는 폴리에틸렌 화합물의 용도, 및 이러한 파이프 및 피팅류 자체에 관한 것이다.

배경기술

고분자량을 가지는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀은 일반적으로 보다 저분자량인 이의 대응물에 비하여 향상된 기계적 특성을 가진다. 그러나, 고분자량의 폴리올레핀은 가공하기가 어려울 수 있으며, 제조시 비용이 많이 들 수 있다.

많은 HDPE 응용에 있어서, 강화된 강인성 (toughness), 강도 및 내환경응력균열성 (environmental stress cracking resistance: ESCR) 을 가지는 폴리에틸렌이 중요하다. 이 강화된 특성들은 고분자량의 폴리에틸렌으로 보다 쉽게 이룰 수 있다. 그러나, 상기 중합체의 분자량이 증가하면, 수지의 가공성이 감소한다. 넓은 또는 이중형의 (bimodal) 분자량 분포 (MWD) 를 가지는 중합체를 제공함으로써, 고분자량 수지 특유의 원하는 특성들이 유지되면서도 가공성, 특히 압출성 (extrudability) 이 향상된다.

하기와 같은, 이중형의 또는 넓은 분자량 분포의 수지를 제조하는 여러 방법 이 있다: 용융 블렌딩 (melt blending), 연속 배열의 반응기, 또는 이중점 촉매 (dual site catalyst) 를 이용하는 단일 반응기. 용융 블렌딩은 완전한 균질화 및 고비용의 요구로 야기된 단점들을 가지고 있다. 단일 반응기 내에서의 이중형 수지 제조를 위한 이중점 촉매의 사용 또한 공지되어 있다.

메탈로센 촉매는 폴리올레핀 제조에 있어서 공지되어 있다. 예를 들어, EP-A-0619325는 다중형의 또는 적어도 이중형의 분자량 분포를 가지는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법에서, 둘 이상의 메탈로센을 포함하는 촉매계가 이용된다. 사용되는 메탈로센은, 예를 들어, 비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드 및 에틸렌-비스(인데닐) 지르코늄 디클로리드이다. 상기 두 상이한 메탈로센 촉매를 동일 반응기에서 사용하면, 이중형 이상의 분자량 분포가 획득된다.

EP-A-0881237은 두 반응 영역에서의 메탈로센 촉매를 이용한 이중형의 폴리올레핀 제조를 개시하고 있다. 상기 메탈로센 촉매 성분은, 일반식 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}'\text{MQ}_2$ 의 비스-테트라히드로 인데닐 화합물이다(식 중, 각 Ind는 동일 또는 상이하며 인데닐 또는 치환된 인데닐이고, R'은 C_1-C_4 알킬렌 라디칼, 디알킬 게르마늄 또는 실리콘 또는 실록산, 또는 알킬 포스핀 또는 아민 라디칼을 포함하는 치환 또는 비치환 가교이며, M은 IV 족 금속 또는 바나듐이고, 각 Q는 탄소수 1 내지 20 의 히드록카르빌 (hydrocarbyl) 또는 할로겐임). 상기 명세서는, 다중형의 폴리올레핀 수지의 밀도가 특히 0.9 내지 0.97 g/ml, 바람직하게는 0.92 내지 0.97 g/ml 의 범위이며, 상기 폴리올레핀 수지의 HLMI는 특히 0.1 내지 45,000 g/10분, 바람직하게는 0.4 내지 45,000 g/10분의 범위 내에 있다는 것을 개시하고 있다. 따라서, 상기 명세서는 널리 다양한 특성들을 가지는 폴리올레핀 수지의 제조를 개시한다.

EP-A-0989141은 다중형의 분자량 분포를 가지는 폴리에틸렌의 제조 방법을 개시한다. 촉매로는 EP-A-0881237에 개시된 바와 같은 비스-테트라히드로 인데닐 화합물을 함유하는 메탈로센 촉매를 이용할 수 있다. 상기 명세서는 파이프 수지 제조를 개시한다. 상기 명세서의 실시예 1에서, 폴리에틸렌 수지의 화학적 블렌드 (이의 압출형태로서인 데, 이는 안료, 필러 (filler) 및 항산화제 등의 부가적인 첨가제와 함께의 상기 폴리에틸렌 수지를 의미함) 는 0.956 g/ml 의 밀도를 가졌으며, 이는 역으로 상기 폴리에틸렌 수지가 그 자체로서 0.95 g/ml 보다 상당히 더 작은 밀도를 가졌음을 의미한다. 향상된 기계적 특성들을 가지면서도 양호한 가공성을 가지는 폴리에틸렌 수지를 제조하는 것이 필요하다.

폴리에틸렌 수지는 파이프 및 피팅류 생산에 있어서 공지되어 있다. 파이프 수지는, 저속 균열 진전 (slow crack growth) 에 대한 고 저항성 및 충격 인성 (impact toughness) 을 야기하는 균열 확산에 대한 저항성을 겸한 고 강성도 (크립파단강도 (creep rupture strength)) 를 요한다. 그러나, 현재 시중에서 구입가능한 파이프 수지는, 저속 균열 진전 및 급속 균열 확산에 대한 저항성을 적어도 일정한 수준으로 유지하면서 크립파단강도를 향상시키는 것이 필요하다. 이는 이러한 파이프의 정격압력 (pressure rating) 을 증가시키게 할 것이다.

폴리에틸렌 파이프는 경량이어서 널리 사용되며 용접 (fusion welding)으로 쉽게 조립이 가능하다. 폴리에틸렌 파이프는 또한 양호한 유연성 및 충격 저항성을 가지며, 부식 (corrosion) 이 없다. 그러나, 폴리에틸렌 파이프가 보강되지 않는 한, 이들은 폴리에틸렌 고유의 낮은 항복강도 (yield strength) 에 의하여 정수 (hydrostatic) 저항성에 있어서 제한된다. 폴리에틸렌의 밀도가 높을수록, 장기 내수압강도가 높아질 것이라는 것이 일반적으로 받아들여지는 사실이다. 'PE 80' 및 'PE 100' 이라는 명칭으로 일컬어지는 파이프 수지가 당업계에 공지되어 있다. 이 분류법은 ISO 9080 및 ISO 12162에 기술되어 있다. 이들은 특정 크기의 파이프 형성에 사용시 5,000 시간의 기간 동안 상이한 온도

로의 장기간의 압력 테스트를 견디는 폴리에틸렌 수지이다. ISO 9080에 따른 외삽법 (extrapolation) 은, 이들이 적어도 8 및 10 MPa 의 낮은 예측 수준 (97.5 % 신뢰수준 - 'LPL') 에서 20 °C/50년의 추정 응력 (stress) 을 가진다는 것을 보여준다. 당업계에서는 이러한 테스트 요구조건을 능가하는 폴리에틸렌 파이프 수지가 필요하다. 현재, 폴리에틸렌에 있어서 50년의 기간동안 20 °C 의 온도에서 원환응력 (hoop stress)/수명 관계의 외삽법에 기초하여 견딜 수 있는 최고의 내수압강도는 10 MPa 의 LPL이다. 이는 PE 100 수지에 해당한다. PE 100 화합물의 제조에 사용되는 현재의 염기성 분말의 밀도는 0.950 g/cm³ 에 가깝다(전형적으로 0.949 내지 0.951 g/cm³). 통상적인 양의 검정 안료를 함유하는 이러한 폴리에틸렌 수지는 약 0.958 내지 0.960 g/cm³ 의 밀도를 가진다. 당업계에는 지금, 파이프 형태로 변형시 50년의 기간 동안 20 °C 의 온도에서 12.5 MPa 의 LPL 응력을 견딜 수 있는 수지를 제조하고자 하는 바람이 있다. 당업계의 통용되는 용어를 사용하면, 이러한 수지는 'PE125 등급' 수지로 공지되어 있다. 현재, 이러한 수지 중 상업적으로 구입가능한 것은 없다.

우수한 PE 100 수지의 중요 성분이 공단량체의 편입에 기인한 단쇄 분지화 (SCB) 가 거의 없는 저분자량의 고밀도 폴리에틸렌과 고분자량 및 SCB를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 수지의 조합이라는 것이 당업계에 공지되어 있다.

통상, 이러한 조성의 폴리에틸렌 수지는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 사용하는 다단 반응기 방법으로 제조된다. 또 다른 변형은, 다단 반응기를 사용하여 제조되는 화학적 블렌드에 반대되는 것으로서, 상이한 폴리에틸렌 분말을 블렌딩하고 이들을 압출 성형하여 물리적 블렌드를 형성하는 것일 수 있다. 그러나, 물리적 블렌딩은 종종 용해물이 불량으로 혼합되게 하는데, 이는 큰 고분자량의 미시적 입자들 (당업계에서는 겔로 지칭됨) 이 최종 산물에 묻히게 한다. 상기 LLDPE 수지의 중량 분율은 상기 블렌드의 약 50 % 이다. 저분자량의 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 은 상기 블렌드에 고 결정도 (crystallinity), 및 그에 따른 고강성 및 높은 크립 저항성을 부여하며, 상기 블렌드의 용융 점도 (melt viscosity) 를 낮춘다. 상기 고분자량의 LLDPE는 상기 폴리에틸렌 블렌드에 단쇄 분지화의 결과로서의 고밀도의 연결분자 (tie-molecule) 들을 제공하는데, 상기 연결분자들은 이들 블렌드에서 관찰되는 강화된 내환경응력균열성 (ESCR) 에 공헌한다.

WO 00/60001 은 파이프에서의 사용을 위한 고밀도 다중형의 폴리에틸렌을 개시하는데, 여기에서 고분자량 분획의 밀도는 0.930 g/cm³ 미만이고 HLMI는 0.30 g/10분 미만이다. 바람직하게는, 상기 HMW 분획의 밀도는 0.923g/cm³ 미만이다. 또한, 이의 HLMI가 0.20 g/10분 미만이고 수지 전체의 밀도가 0.945 g/cm³ 미만인 것이 바람직하다. 상기 저분자량 부분의 특성에 관하여는 일반적인 보고가 없다. WO 00/60001 은 저분자량 분획 및 고분자량 분획을 포함하는 수지의 특정 예를 개시하는데, 여기에서 상기 고분자량 분획은, 한 가지 실시예에서는 밀도가 0.927 g/cm³ 이고 HLMI가 0.19 g/10분이며, 다른 실시예에서는 밀도가 0.922 g/cm³ 이고 HLMI가 0.25 g/10분이다. 크립 성능에 대하여는 데이터가 주어지지 않았으며, 개시된 수지가 PE 80 및 PE 100 종류인 것은 명백하다.

본 발명자들의 함께 계류중인 출원 WO 02/34829 는 파이프에서의 사용을 위한 고밀도의 다중형 폴리에틸렌을 개시하는데, 여기에서 고분자량 분획은 수지의 49 중량% 까지를 구성하며, 그 밀도는 0.928 g/cm³ 이고 HLMI는 0.60 g/10분이다. 실시예 4에서, 고분자량 분획의 HLMI는 0.03 g/10분이며 밀도는 0.919 g/cm³ 이나, 이는 수지의 43.1 중량% 를 구성한다.

함께 계류중인 출원 WO 03/016396 은 8 미만의 분자량 분포를 가지는 저분자량의 에틸렌 단일중합체 (homopolymer) 및 균질한 고분자량의 에틸렌 공중합체를 함유하는 이중형의 수지를 개시하는데, 이때 상기 수지는 -20 °C 미만의 연성-취성 천이온도 (ductile-brittle transition temperature) 를 가진다. 이 출원에 개시된 수지는, 하기 기술한 본 발명의 수지와 비교할 때, 동역학 점도 측정으로 특징지어진 바, 성능과 가공성 사이의 균형이 비교적 고르지 않다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 특성들의 특정 조합을 선택함으로써 선행 기술의 수지보다 우수한 특성들을 가지는 수지를 수득하는 것이 가능하다는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명은 첫번째 양상으로, 44 내지 55 중량% 의 고분자량 폴리에틸렌 분획 및 45 내지 56 중량% 의 저분자량 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌 수지로서;

상기 고분자량 폴리에틸렌 분획은 밀도가 0.913 내지 0.923 g/cm³ 이고 HLMI가 0.02 내지 0.2 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하고;

상기 저분자량 폴리에틸렌 분획은 밀도가 0.969 g/cm³ 이상이고 MI₂ 가 100 g/10분을 초과하는 고밀도 폴리에틸렌을 포함하며;

g/cm³ 로 표시되는 수지의 밀도 D 및 상기 저분자량 부분 P₁ 의 중량 분율 사이의 관계가 0.055P₁ + 0.916 < D < 0.034P₁ + 0.937 로 정의되는 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

본 발명은 나아가 파이프 및 피팅류 제조를 위한 이러한 폴리에틸렌 수지의 용도를 제공하며, 추가적인 양상으로 본 발명의 폴리에틸렌 수지를 함유하는 파이프 또는 피팅을 제공한다.

본 발명은 또한 하기의 단계를 포함하는, 이중형의 분자량 분포를 가지는 폴리에틸렌 수지의 제조 방법을 제공한다:

(i) 에틸렌 단량체 및 첫번째 공반응물 (co-reactant) 을 첫번째 중합 조건 하의 첫번째 반응 영역에서 촉매계와 접촉시켜 첫번째 폴리에틸렌을 생산하는 단계; 및

(ii) 에틸렌 단량체 및 두번째 공반응물을 두번째 중합 조건 하의 두번째 반응 영역에서 촉매계와 접촉시켜 상기 첫번째 폴리에틸렌과 상이한 두번째 폴리에틸렌을 생산하는 단계;

이때, 상기 첫번째 및 두번째 폴리에틸렌이 함께 블렌딩되어 44 내지 55 중량% 의 고분자량의 첫번째 폴리에틸렌 분획 및 45 내지 56 중량% 의 고분자량의 첫번째 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌 수지를 형성하는데, 이때 상기 첫번째 폴리에틸렌 부분은 밀도가 0.913 내지 0.923 g/cm³ 이고 HLMI가 0.02 g/10분 미만인 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 두번째 폴리에틸렌 부분은 밀도가 0.969 g/cm³ 이상이고 MI₂ 가 100 g/10분을 초과하는 고밀도 폴리에틸렌을 함유하며, 상기 폴리에틸렌 수지에 있어서 g/cm³ 로 표시되는 상기 수지의 밀도 D 및 상기 저분자량 부분 P₁ 의 중량 분율 사이의 관계는 0.055P₁ + 0.916 < D < 0.034P₁ + 0.937 로 정의되고, 이때 상기 공반응물 중 하나는 수소이고 다른 하나는 탄소수 3 내지 12 의 1-올레핀을 함유하는 공단량체이다.

바람직하게는 상기 폴리에틸렌 수지의 밀도 D는 0.945g/cm³ 이상이다. 바람직하게는 상기 고분자량 폴리에틸렌 분획의 HLMI는 0.02 내지 0.15 g/10분이다.

바람직하게는 g/cm³ 로 표시되는 상기 수지의 밀도 D 및 상기 저분자량 분획 P₁ 의 중량 분율 사이의 관계는 0.055P₁ + 0.919 < D < 0.034P₁ + 0.939 로 정의된다.

본 발명의 수지는 바람직하게는 54 중량% 미만의, 가장 바람직하게는 48 내지 53 중량% 사이의 고분자량의 첫번째 폴리에틸렌 분획을 포함한다. 이는 바람직하게는 46 중량% 이상, 가장 바람직하게는 47 중량% 이상의 고분자량의 첫번째 폴리에틸렌 분획을 포함한다.

바람직하게는, 상기 고밀도 분획에 있어서, MI₂ 는 200 내지 1000 g/10분이며, 좀 더 바람직하게는 300 내지 1000 g/10분이다.

바람직하게는, 상기 저밀도 분획에 있어서, HLMI는 0.02 내지 0.15 g/10분이며, 좀 더 바람직하게는 0.02 내지 0.1 g/10분이다.

상기 저밀도 분획에 있어서, 밀도는 바람직하게는 0.915 내지 0.922 g/cm³ 이다.

상기 고밀도 분획에 있어서, 밀도는 바람직하게는 0.970 내지 0.990 g/cm³ 이며, 좀 더 바람직하게는 0.971 내지 0.980 g/cm³ 이다.

바람직하게는, 상기 수지의 전체 밀도는 0.945 내지 0.955 g/cm³ 이며, 좀 더 바람직하게는 0.948 내지 0.954 g/cm³ 이다. 바람직하게는, 상기 폴리에틸렌 수지에 있어서, HLMI가 3 내지 50 g/10분이며, 좀 더 바람직하게는 5 내지 25 g/10분이다.

본 명세서에서, 용융지수 (melt index) MI₂ 및 고하중 (high load) 용융지수 HLMI는 190 °C 에서 각각 2.16 및 21.6 kg의 하중으로 ASTM D-1238에 따라 측정된다. MI₂ 에 있어서, 이 표준은 8/2 다이 (die) 를 요구하나, 편의상 8/1 다이를 사용하여서도 측정을 수행하였는데, 이는 8/2 다이로의 측정의 0.05 보다 약간 더 큰 값을 제공한다.

본 명세서에서, 밀도는 ISO 1183에 따라 측정된다.

상기 고밀도의 폴리에틸렌 분획에 있어서, 다분산 지수 (polydispersity index) D (겔투과 크로마토그래피 (GPC) 로 측정된 바 Mw/Mn 비로 표현됨) 는 바람직하게는 2 내지 6 이다. 상기 선형 저밀도 고분자량 폴리에틸렌 분획에 있어서, 다분산 지수 D의 값은 바람직하게는 2 내지 6 이다.

바람직하게는, 전체 폴리에틸렌 수지는 8 내지 40 의 분자량 분포 Mw/Mn 을 가진다.

바람직하게는, 상기 저밀도 분획은 에틸렌 및 탄소수 3 내지 12 의 또 다른 알파-올레핀의 공중합체이다. 좀 더 바람직하게는, 상기 저밀도 분획은 에틸렌 및 부텐, 메틸펜텐, 헥센 및/또는 옥텐의 공중합체이다.

바람직하게는, 상기 고밀도 분획은 에틸렌 단일중합체이다.

본 발명자들은 이러한 특정 성분비, 분자량 및 밀도를 가지는 폴리에틸렌 블렌드가 공지된 파이프 수지와 비교하여 가공 거동은 유지되거나 향상되면서도, 상기 수지를 파이프 수지로 사용시 탁월한 기계적 특성을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 전형적으로, 본 발명에 따라 제조되는 파이프 수지는, 현재 입수가 가능한 PE 100 유형의 수지보다 더 나은 크립 저항성을 유지하면서도 보다 높은 저속 균열 진전 저항성 및 저온에서의 충격 강도를 나타낸다. 본 발명에 따르는 수지는 따라서 파이프, 특히 고압력 파이프의 제조 및 피팅류의 제조에 아주 적합하다. 파이프 제조에 사용시, 상기 수지는 매우 종종 향산화제, 제산제 (anti-acid) 및 색소 (colourant) 등의 통상의 첨가제와 함께 블렌딩된다.

일반적으로, 본 발명에 따라 제조되는 파이프 수지는, ISO DIS 16770에 명시된 바, 1600 μm 깊이의 노치를 포함하는 압축 판에서 취한 10x10 mm 시편 (specimen) 에 대하여 5 Mpa 응력 하, 80 °C 에서 수행된 FNCT 테스트 하에서 50 0 시간 이상의 파손 시간 (time to failure) 을 보이는데, 이는 양호한 저속 균열 확산 저항성을 나타내는 것이다.

본 발명의 수지는 또한 양호한 크립 저항성을 보이는 것으로 여겨진다. 크립 저항성은 전형적으로, 20 °C 온도 및 13 MPa, 13.7 또는 13.9 MPa 의 응력에서 파손 전까지의 수명을 측정하기 위하여, ISO 1167에 따라서 직경 32 mm 의 SDR11 파이프 상에서 측정된다. 본 발명의 수지는 20 °C 온도 및 13 MPa 의 압력에서 500 시간 이상 및 전형적으로는 1000 시간 이상의 크립 저항성을 가지며, 20 °C 온도 및 13.7 MPa 에서는 500 시간 이상의 크립 저항성을 가지고, 일부 경우, 20 °C 온도 및 13.9 MPa 에서 100 시간 이상의 크립 저항성을 가지는 것으로 예상된다. 상기 수준의 크립 저항성은 본 발명의 수지가 ISO/TR 9080 표준에 따라 11.2 등급 (rating) 또는 심지어 'PE125' 수지와 동등한 12.5 등급 등, 10 등급 (PE100 수지에 해당함) 보다 더 높은 최소 요구 강도 (MRS) 등급이 할당될 수 있다는 것을 의미한다. 이 등급은 통계적 방법에 따라 측정되며, 상기 최소 요구 강도 MRS는 97.5 % 의 신뢰구간에서의 분류된 하위 예측 한계 (LPL) 로 정의된다.

상기 크립 테스트에서의 예측된 현상의 표시 도수 (indication) 는, 11.2 MPa 또는 11.4 MPa 의 응력에서 약 2 mm의 근소한 두께를 가지는 압출 성형된 직각판 (rectangular plaque) 으로부터 형성된 '개뿔' 모양의 시료에 대하여 크립 테스트를 수행함으로써 얻을 수 있다. 본 발명의 수지는 이 테스트에서 바람직하게는 11.2 MPa 의 응력에서는 500 시간을 초과하고 11.4 MPa 에서는 250 시간을 초과하는 파손 시간을 가진다.

본 발명에 따르는 수지는 메탈로센 촉매, 좀 더 바람직하게는 비스-테트라히드로인덴일 (THI) 메탈로센 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 이들은 공지된 이중형의 PE 100 수지보다 더 높은 전단 담화 (shear thinning) 현상이 특징이다. 이는 파이프 형성시 낮은 전단율 (shear rate) 로 압출될 때 상기 폴리에틸렌 수지의 흐름현상 (sagging) 이 덜하고, 사출 성형된 파이프 피팅류 생산에 사용시 상기 수지에 대하여 양호한 사출성형능을 가지는 것을 의미한다.

본 발명의 폴리에틸렌 수지를, 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌 분획이 생산되도록 에틸렌을 중합하여 상이한 분자량을 가지는 두 폴리에틸렌 분획을 생산함으로써, 제조할 수 있다. 결과적인 블렌드는 이중형의 분자량 분포를 가진다. 상기 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌 분획은 다르게는 다중점 (multisite) 촉매를 사용하는 단일 반응기에서 만들어질 수 있는데, 이 경우 각 분획의 특성을 이론적으로 계산할 수 있다.

상기 바람직한 메탈로센 촉매로, 가장 바람직하게는 THI 촉매로 제조된 본 발명의 폴리에틸렌 수지는 일반적으로 상업용 PE100 수지보다 더 낮은 모세관 점도 μ_2 를 가진다. 바람직하게는, 전형적으로 21,000 dPa.s 을 초과하는 μ_2 를 가지는, 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조된 공지의 파이프 수지들과는 대조적으로, μ_2 가 21,000 dPa.s 미만이다. μ_2 는, 100 s⁻¹ 의 전단율에 해당하는 일정한 속도로 길이 30 mm 및 직경 2 mm 의 원통형 다이를 통하여 190 °C 의 온도에서, 실린더 내로 피스톤을 삽입하는 압출 장치로 중합체를 압출하고 상기 피스톤의 강하 동안 상기 피스톤에 의하여 전달되는 힘을 측정함으로써 측정되는 모세관 점도의 값이다. 이 테스트 방법에 사용된 실린더 및 피스톤은 표준 ASTM D 1238 (1996) 에 따르는 유동성 지수 (fluidity index) 측정용으로 사용되는 실린더/피스톤 장치의 요구조건을 충족한다. 그 후 하기 식: $\mu_2 = 23.61 \times F_p$ (식 중, F_p 는 상기 측정 동안 피스톤에 의하여 가해지는 평균 힘을 나타내며, μ_2 가 dPa.s로 표시되는데 반하여 데카뉴턴 (daN) 으로 표시됨) 을 이용하여 상기 μ_2 값을 계산한다.

나아가, 본 발명에 따라 제조되며 상기 바람직한 메탈로센 촉매 및 특히 가장 바람직한 THI 촉매로 수득되는 폴리에틸렌 수지는 일반적으로 0.01 라디안/초에서 200,000 Pa.s 을 훨씬 초과하는 동역학 점도 $\eta_{0.01}$ 를 가진다. 반대로, 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 공지의 파이프 수지는 200,000 Pa.s 미만의 $\eta_{0.01}$ 를 가진다. 덧붙여, 메탈로센 촉매, 및 특히, 바람직한 THI 촉매를 사용하여 제조되는 본 발명의 수지는 일반적으로 8 을 초과하는, 바람직하게는 10 을 초과하는 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 비를 가진다(식 중, η_1 는 1 라디안/초에서의 동역학 점도이며 Pa.s로 표시됨). 이와 달리, 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 공지의 파이프 수지는 전형적으로 8 보다 훨씬 미만의, 가장 전형적으로는 대략 5 정도의 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 비를 가진다.

동역학 점도 측정은 진동 레오미터(oscillatory rheometer), 바람직하게는 Rheometric Scientific ARES 레오미터를

사용하여 이루어진다. 이 방법은 고분자 유변학 (polymer rheology) 을 전문으로 하는 문헌들에서 광범위하게 기술되어 왔다(예로서, W. W. Graessley, Chapter 3 in Physical Properties of Polymers, 2nd Edition, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1993 참조).

상기 측정은 직경 25 mm 의 두 판 사이에서 Rheometric Scientific ARES 레오미터상에서 수행되는데; 상기 판들 사이의 간격은 1 내지 2 mm 사이이며, 이 후자가 상기 판들 사이로 삽입되고 190 °C 로 데워지면 상기 중합체 시료의 적당한 두께에 따라 전적으로 맞춰진다. 그 후 상기 간격 수치를 계산 소프트웨어에서 사용되도록 기록한다.

그 후 측정을 시작하기 전에 상기 시료를 5분 동안 온도 조절한다. 상기 측정은 190 °C 에서 수행된다. 온도 조절 후, 주어진 진폭 γ_M 및 주어진 주파수 ω 로, 진동 변형 (oscillatory strain) $\gamma^*(\omega, t) = \gamma_M \cdot e^{i\omega t}$ 을 정밀 모터를 통하여 밀판에 적용하여 측정을 시작하며, 이때 상판은 고정시켜 둔다. 이 전단 변형률의 진폭 γ_M 은 상기 중합체의 점탄성 (viscoelasticity) 의 선형 영역에서 선택되었으며 전체 요구되는 실험을 통하여 일정하게 유지된다. 상기 진동 주파수 ω 는 초당 $[10^{-2}$ 내지 $10^{+2}]$ 라디안 범위로 다양하다. 상기 진동 전단 변형률은 상기 재료 내부에서 진동 전단 응력 $\sigma^*(\omega, t)$ 로 변형되는데, 이때 위상일치 (in-phase) 및 위상불일치 (out-of-phase) 성분들은 상기 주파수 ω 의 함수로서 기록되며 다음과 같은 상기 중합체의 복소탄성계수 (complex modulus) $G^*(\omega)$ 및 복소 점도 $\eta^*(\omega)$ 의 계산에 사용된다:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{\gamma^*(\omega, t)} = G_m(\omega) \cdot e^{i\delta(\omega)} = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega)$$

$$G_m(\omega) = \sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} \quad ; \quad \tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \cdot \eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \cdot \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\|\eta^*(\omega)\| = \frac{\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}}{\omega}$$

콕스-메르츠 (Cox-Merz) 법칙에 따르면, 상기 복소 점도 $\|\eta^*(\omega)\|$ 의 절대값 함수는 주파수가 rad/s 로 주어지는 한 통상의 점도 함수 (전단율 $\dot{\gamma}$ 의 함수로서의 모세관 점도) 와 같다. 이 실험 방정식이 타당하다면, 상기 복소탄성계수의 절대값은 통상적인 (즉 정상 상태의) 점도 측정에서의 전단 응력에 해당한다.

본 발명에서, 상기 언급한 방법에 따라 각각 0.01 및 1 rad/s 로 측정된 수지의 동역학 점도는 $\eta_{0.01} = \|\eta^*(0.01 \text{ rad/s})\|$ 및 $\eta_1 = \|\eta^*(1 \text{ rad/s})\|$ 로 정의된다.

본 발명에 따르는 폴리에틸렌 수지는 바람직하게는 하기 관계를 만족시킨다:

$$\eta_{0.01} / \eta_1 \geq \{(0.293 \times M_w / M_n) + 3.594\}$$

본 발명에 따르는 폴리에틸렌 수지는 바람직하게는 하기 관계를 만족시킨다:

$$\eta_{0.01} / \eta_1 \geq \{(-0.302 \times \text{HLMI}) + 9.499\}$$

본 발명의 추가적인 양상은, 0.01 라디안/초로 측정되는 동역학 점도 $\eta_{0.01}$ 가 200,000 Pa.s 을 초과하고, 각각 0.01 및 1 라디안/초로 측정되는 동역학 점도들의 비 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 가 8 을 초과하며, 앞서 정의된 크립 테스트에서 11.2 MPa의 응력 및 23 °C 의 온도에서의 파손 시간이 500 시간을 초과하는 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

본 발명의 모든 양상에서, 상기 수지는 0.01 라디안/초로 측정되는 동역학 점도 $\eta_{0.01}$ 가 500,000 Pa.s 초과인 것이 바람직하다. 또한 통상 각각 0.01 및 1 라디안/초로 측정되는 동역학 점도들의 비 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 가 10 을 초과하는 것이 바람직하다.

메탈로센 촉매, 예를 들어 비스-테트라히드로 인데닐 메탈로센 촉매를 사용할 경우, 좁은 분자량 분포를 가지는 저- 및 고밀도 분획 둘 다의 생산이 가능하다.

본 발명의 폴리에틸렌 수지는, 폴리에틸렌 파이프의 가공 및 사용과 관련한 특성에 관해서는 현재 시중에서 유통되는 가장 우수한 이종형의 폴리에틸렌 PE 100 등급 수지를 능가할 수 있다. 특히, 본 발명의 수지는 현재 유통되는 PE 100 등급 수지 보다 더 우수한 충격 저항성, 보다 나은 저속 균열 저항성 및 더 높은 크립 저항성을 가지는 것으로 여겨진다. 특히, 바람직한 메탈로센 촉매, 특히 THI 촉매로 제조되는 본 발명의 수지는 또한 탁월한 유변학적 현상을 보이는데, 즉 이들은 보다 높은 전단율 (전형적으로 대략 100 s^{-1}) 에서 유사하거나 더 낮은 점도를 가지며 낮은 전단율 (0.1 s^{-1} 또는 그 이하) 에서는 훨씬 더 큰 점도를 가진다. 이들 수지는 사출 성형성의 향상과 함께, 상기 파이프 수지의 파이프로의 압출 후의 흐름현상이 감소된다.

저- 및 고밀도 분획의 중량 분율 및 밀도 사이의 관계의 범위 내에서는, 일반적인 법칙으로서, 상기 LLDPE 밀도의 임의 감소가 HDPE 밀도의 증가로 상쇄되어야 한다. HDPE 분획의 밀도는 일반적으로 MI_2 의 증가와 함께 증가하기 때문에, 결과적으로 MI_2 가 더 높아진다. 특정 블렌드에 있어서, LLDPE의 둘 이상의 중량 분율은 HLM의 두 필수 기준 및 밀도를 만족시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 폴리에틸렌 수지는 용융 블렌딩, 연속 배열의 반응기 또는 이중점 촉매와 함께의 단일 반응기 등의 상이한 방법들에 의하여 제조될 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따르는 상기 폴리에틸렌 수지의 고밀도 및 저밀도 분획은 둘 이상의 분리된 반응기, 가장 바람직하게는 연속 배열의 이러한 두 반응기 내에서 생산된다. 이러한 경우, 바람직하게는 상기 고밀도 분획이 처음으로 제조되어 상기 저밀도 분획이 상기 고밀도 분획의 존재하에서 제조되도록 한다.

결과적으로 생기는 블렌드는 이종형의 분자량 분포를 가진다. 상기 중합 공정에 이용되는 촉매는 저- 및 고밀도 분획을 제조하는데 적합한 임의의 촉매 (들) 일 수 있다. 바람직하게는, 동일한 촉매가 고- 및 저분자량 분획 둘 다를 생산한다. 예를 들어, 상기 촉매는 크롬 촉매, 지글러-나타 촉매, 또는 가장 바람직하게는 메탈로센 촉매일 수 있다.

메탈로센은 전형적으로 하기 일반식으로 표현될 수 있다: $(C_5R_n)_y Z_x (C_5R_m)ML_{(4-y-1)}$

(식 중, $(C_5R_n)_y$ 및 (C_5R_m) 은 시클로펜타디에닐 리간드이고,

R은 수소, 알킬, 아릴, 알케닐, 등이며,

M은 그룹 IVA 금속이고,

Z는 다리 원자단 (bridging group) 이며,

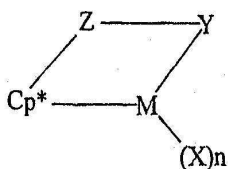
L은 음이온성 리간드이고,

y는 0, 1 또는 2이며, n 및 m 은 1 내지 5 이고, x는 0 또는 1임).

가장 바람직한 착물은 y가 1이고 L이 할로겐화물 또는 알킬인 류이다. 이러한 착물의 전형적인 예는 비스 (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드 및 비스 (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디메틸이다. 이러한 메탈로센 착물에서, 시클로펜타디에닐 리간드는 메틸, n-부틸 또는 비닐 등의 알킬기로 적당하게 치환될 수 있다. 다르게는, 상기 R 기는 함께 연결되어 고리 치환기, 예를 들어 인데닐 또는 플루오레닐을 형성할 수 있다. 상기 시클로펜타디에닐 리간드는 동일 또는 상이할 수 있다. 이러한 착물의 전형적인 예는 비스 (n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드 또는 비스 (메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드 이다.

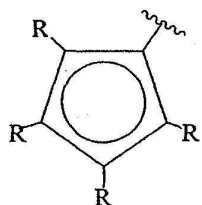
이러한 착물의 예는 EP 129368 및 EP 206794 에서 발견할 수 있는데, 이들 명세서는 참고문헌으로서 본원에 포함된다.

또 다른 유형의 메탈로센 착물은 금속이 최고의 산화 상태에 있는 구속된 기하 착물 (constrained geometry complex) 이다. 이러한 착물은 EP 416815 및 WO 91/04257 에 개시되어 있으며, 둘 다 참고문헌으로서 본원에 포함된다. 상기 착물은 하기 일반식을 가진다:



[식 중:

Cp * 는 -Z-Y-를 통하여 M에 공유적으로 결합될 수 있으며 하기 식:



(식 중, 각 R은 독립적으로 수소이거나 또는, 할로겐, 알킬, 아릴, 할로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 실릴기 및 비수소 원자수가 20 이하인 이들의 조합으로부터 선택되는 부분이거나, 또는 둘 이상의 R기가 함께 융합 고리계를 형성함)에 해당하는 단일 η^5 -시클로펜타디에닐 또는 η^5 -치환의 시클로펜타디에닐기이고 ;

M은 η^5 결합 양식에서 상기 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐기에 결합된 지르코늄, 티타늄 또는 hafnium) 이고 +3 또는 +4의 원자가 상태에 있으며;

각 X는 독립적으로 수소화물이거나 또는, 할로, 알킬, 아릴, 실릴, 게르밀 (germyl), 아릴옥시, 알콕시, 아마이드, 실록시 및 비수소 원자수가 20 이하인 이들의 조합 (예로서, 할로알킬, 할로아릴, 할로실릴, 알카릴 (alkaryl), 아랄킬, 실릴알킬, 아릴옥시아릴 및 알키옥시아릴, 아마이드알킬, 아마이드아릴), 및 비수소 원자수가 20 이하인 중성 루이스 (Lewis) 염기 리간드로부터 선택되는 부분이고;

n은 M의 원자가에 따라 1 또는 2이며;

Z는 산소, 붕소 또는 원소 주기율표의 14 족의 일원을 포함하는 2가 부분이고;

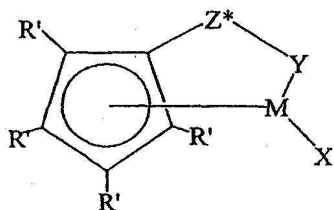
Y는 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하는 금속에 공유적으로 결합된 연결기이거나, 또는 임의로는 Z 및 Y가 함께 융합 고리계를 형성함].

가장 바람직한 착물은 Y가 식 (-NR¹) 또는 (-PR¹) (식 중, R¹은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 임)에 해당하는 질소 또는 인 함유의 기이고 Z가 SiR'₂, CR'₂, SiR'₂SiR'₂, CR'=CR' 또는 GeR'₂ (식 중, R'은 수소 또는 히드로카르빌임) 인 류이다.

가장 바람직한 착물은 M이 티타늄이거나 지르코늄인 류이다.

메탈로센 착물의 추가적인 예는, 상기 식들에 나타난 음이온성 리간드가 디엔 (diene) 부분으로 대체된 류이다. 이러한 착물에서, 전이금속은 +2 또는 +4 산화 상태일 수 있으며, 이 유형의 착물의 전형적인 예는 에틸렌 비스 인데닐 지르코늄 (II) 1,4-디페닐 부타디엔이다. EP 775148A 및 WO 95/00526에서 이러한 착물의 예를 발견할 수 있는데, 이들 명세서는 참고문헌으로서 본원에 포함된다.

예를 들어, 상기 착물은 하기 일반식을 가질 수 있다:



[식 중:

R'은 각 위치에서 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 실릴, 게르밀, 할로, 시아노, 및 이들의 조합으로부터 선택되며, 이 때 상기 R'은 20개 이하의 비수소 원자수를 가지며, 두 R' 기 (식 중, R'은 수소, 할로 또는 시아노가 아님) 가 함께 상기 시클로펜타디에닐 고리의 인접 위치에 연결된 이들의 2가 유도체를 형성하여 융합 고리 구조를 형성할 수 있고;

X는 M과 함께 π -착물을 형성하는, 비수소 원자수가 30 이하인 중성 η^4 -결합의 디엔기이며;

Y는 -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}- 이고;

M은 +2 형식적 산화 상태의 티타늄 또는 지르코늄이며;

Z^{*}는 SiR₂^{*}, CR₂^{*}, SiR₂^{*}SiR₂^{*}, CR₂^{*}CR₂^{*}, CR^{*}=CR^{*}, CR₂SiR₂^{*}, 또는 GeR₂^{*} 임(식중, R^{*}은 각 위치에서 독립적으로 수소이거나, 또는 히드록시, 실릴, 할로겐화된 알킬, 할로겐화된 아릴, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 일원이며, 이때 상기 R^{*}은 10개 이하의 비수소 원자수를 가지고, Z^{*}로부터의 두 R^{*}기(이때 R^{*}은 수소가 아님), 또는 Z^{*}로부터의 R^{*}기 및 Y로부터의 R^{*}기가 고리계를 형성할 수 있음)].

상기 메탈로센 촉매 성분은 바람직하게는 비스-테트라히드로인덴일 화합물 (THI) 을 함유한다. 바람직하게는 각 촉매계는 (a) 일반식 (IndH₄)₂R'MQ₂의 비스-테트라히드로인덴일 화합물을 함유하는 메탈로센 촉매 성분(식 중, 각 IndH₄는 동일 또는 상이하고 테트라히드로인덴일이거나 치환된 테트라히드로인덴일이며, R'은 C₁ 내지 C₄ 알킬렌 라디칼, 디알킬 게르마늄 또는 실리콘 또는 실록산, 또는 알킬 포스핀 또는 아민 라디칼을 포함하는 치환 또는 비치환의 다리이고, M은 IV 족 금속 또는 바나듐이며, 각 Q는 탄소수 1 내지 20의 히드록시 또는 할로겐임); 및 (b) 상기 촉매 성분을 활성화하는 공촉매를 포함한다.

바람직한 비스-테트라히드로인덴일 촉매로, 각 비스-테트라히드로인덴일 화합물을 시클로펜타디에닐 고리, 시클로헥세닐 고리 및 에틸렌 다리 내의 하나 이상의 위치에서 동일한 방식으로 또는 서로 다르게 치환시킬 수 있다. 각 치환기는 식 XR_v로부터 독립적으로 선택될 수 있다(식 중, X는 IVB 족, 산소 및 질소로부터 선택되며, 각 R은 동일 또는 상이하고 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 히드록시로부터 선택되며, v+1은 X의 원자가임). X는 바람직하게는 C이다. 상기 시클로펜타디에닐 고리를 치환할 경우, 치환기는 상기 금속 M에 대한 올레핀 단량체의 배위에 영향을 끼칠 정도로 부피가 커서는 안된다. 상기 시클로펜타디에닐 고리 상의 치환기는 바람직하게는 수소 또는 CH₃로서의 R을 가진다. 좀더 바람직하게는, 적어도 하나의 시클로펜타디에닐 고리, 가장 바람직하게는 상기 고리 둘 다가 비치환이다.

특히 바람직한 구현예에서, 인덴일 둘 다가 비치환이다.

R'은 바람직하게는 치환 또는 비치환의 에틸렌 다리이다.

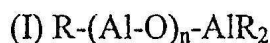
상기 금속 M은 바람직하게는 지르코늄, 하프늄 또는 티타늄이며, 가장 바람직하게는 지르코늄이다. 각 Q는 동일 또는 상이하며 탄소수 1 내지 20의 히드록시 또는 히드록시 라디칼이거나 또는 할로겐일 수 있다. 적당한 히드록시에는, 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴 알킬이 있다. 각 Q는 바람직하게는 할로겐이다. 에틸렌 비스(4,5,6,7-테트라히드로-1-인덴일) 지르코늄 디클로리드는 본 발명의 특히 바람직한 비스 테트라히드로인덴일 화합물이다.

본 발명에서 사용되는 메탈로센 촉매 성분은 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 바람직한 제조방법은 J. Organomet. Chem. 288, 63-67 (1985) 에 기술되어 있다.

상기 메탈로센 촉매 성분을 활성화하는 공촉매는 알루미늄 함유 공촉매, 붕소 함유 공촉매 또는 이들의 혼합물 등 이 목적으로 알려진 임의의 공촉매일 수 있다. 상기 알루미늄 함유 공촉매는 알루미늄 산 (alumoxane), 알킬 알루미늄 및/또는 루이스 산을 함유할 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용되는 알루미늄 산은 주지되어 있으며, 바람직하게는 하기 식으로 표현되는 선형 및/또는 고리의 올리고머 알킬 알루미늄 산을 함유한다:

선형 올리고머 알루미늄 산에 대하여는



및, 고리 올리고머 알루미늄 산에 대하여는

(II) (-Al-O-)_m



[식 중, n은 1 내지 40, 바람직하게는 10 내지 20 이며, m은 3 내지 40, 바람직하게는 3 내지 20이고, R은 C₁ 내지 C₈의 알킬기, 바람직하게는 메틸임].

일반적으로, 예를 들어, 알루미늄 트리메틸 및 물로부터 알루미늄 산 제조시, 선형 및 고리 화합물의 혼합물이 수득된다.

적당한 붕소 함유 촉매는, EP-A-0427696에 기술된 테트라키스-펜타플루오로페닐-보라토-트리페닐카르베늄 등의 트리페닐카르베늄 보로네이트 또는 EP-A-0277004 (6페이지 30줄 내지 7페이지 7줄)에 기술된 일반식 [L'-H] + [B Ar₁ Ar₂ X₃ X₄]의 류를 함유할 수 있다.

바람직하게는, 다단 중합 공정의 단계 둘 다에 동일 촉매계를 사용하여 고- 및 저분자량 분획의 화학적 블렌드를 생산한다. 상기 촉매계를 균질의 용액중합 공정에 이용하거나 불균질의 슬러리 공정에 이용할 수 있다. 용액 공정에서, 전형적인 용매로는, 헵탄, 톨루엔 또는 시클로헥산 등의 탄소수 4 내지 7의 탄화수소가 있다. 슬러리 공정에서는, 불활성 지지체, 특히 탈크, 무기 산화물 및 폴리올레핀 등의 수지성 지지체 물질 등의 다공성 고체 지지체 상에 상기 촉매계를 고정시키는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 지지체 물질은 최종적으로 분할된 형태의 무기 산화물이다.

본 발명에 따라 바람직하게 이용되는 적합한 무기 산화물 물질에는, 실리카, 알루미늄 및 이들의 혼합물 등의 2a, 3a, 4a 또는 4b 족 금속 산화물이 있다. 단독으로 또는 실리카 또는 알루미늄과 조합하여 이용할 수 있는 다른 무기 산화물은 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등이다. 그러나, 다른 적당한 지지체 물질이 이용될 수 있는데, 예를 들어, 초미세 폴리에틸렌 등의 초미세의 관능화된 폴리올레핀이 있다.

바람직하게는, 상기 지지체는 표면적이 100 내지 1000 m²/g 사이이고 세공 부피가 0.5 내지 3 ml/g 사이인 실리카이다.

상기 고체 지지체 촉매의 제조에 유용하게 이용되는 알루미늄 및 메탈로센의 양은 광범위하게 다양하다. 바람직하게는 상기 알루미늄 대 전이금속의 몰비는 1:1 내지 800:1 사이의 범위이며, 바람직하게는 5:1 내지 500:1의 범위이다.

상기 지지체 물질에 대한 메탈로센 및 알루미늄의 첨가 순서는 다를 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 적당한 불활성 탄화수소 용매에 용해된 알루미늄을 동일한 또는 다른 적당한 탄화수소 액 중에 슬러리화한 지지체 물질에 첨가하고, 그 후 메탈로센 촉매 성분 혼합물을 상기 슬러리에 첨가한다.

바람직한 용매로는 광유 및 반응 온도 내에서 액체이며 개별적인 성분들과 반응하지 않는 다양한 탄화수소가 있다. 유용한 용매의 실례로서, 펜탄, 이소-펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난 등의 알칸; 시클로펜탄 및 시클로헥산 등의 시클로알칸; 및 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠 등의 방향족이 있다.

바람직하게는, 상기 지지체 물질을 톨루엔 내로 슬러리화시키고 상기 메탈로센 및 알루미늄은 상기 지지체 물질에 첨가하기 전에 톨루엔에 용해시킨다.

다수의 반응기를 이용하는 것이 본 발명의 바람직한 양상이다. 이는 단일 반응기 시스템에서보다 더 높은 투자를 요구할 것이지만, 본 발명에서 이용되는 상기 바람직한 메탈로센 촉매계와 함께로는 매우 편리하게 수행된다. 상기 바람직한 메탈로센 촉매계와 함께, 가장 우수한 수지 특성을 위하여, 연속 상태로 있는 두 반응기 사용이 제공될 수 있다. 수지의 저분자 분획의 낮은 단쇄 분지화 (이상적으로는 비분지화) 및 고분자 분획의 고농도의 조합이 ESCR 및 충격 강도에 관하여 수지의 특성을 현저히 향상시키는 것으로 나타났다.

본 발명에 따르는 한 가지 양식에서, 각 폴리올레핀은 반응기, 바람직하게는 루프 (loop) 반응기에서 개별적으로 생산되고 압출에 의하여 함께 혼합된다. 상기 폴리올레핀은 용융 블렌딩으로 함께 혼합될 수 있다. 이 방법에서, 상기 폴리올레핀의 저분자량 및 고분자량 분획은 별개의 반응기에서 생산될 수 있다.

바람직한 양식에서, 상기 올레핀 단량체를 포함하는 첫번째 다단 반응 영역의 산물을 두번째 다단 반응 영역 내에서 두번째 공반응물 및 상기 촉매계에 접촉시켜 두번째 폴리올레핀을 생산하고 이를 상기 두번째 반응 영역에서 상기 첫번째 폴리올레핀과 혼합시킨다. 상기 첫번째 및 두번째 반응 영역은 상호연결된 루프 반응기 또는 상호연결된 루프 및 연속 교반 반응기 등의 편리하게 상호연결된 반응기들이다. 상기 두번째 반응 영역 내로 상기 첫번째 반응 영역의 산

물 뿐 아니라 새로운 올레핀 단량체를 도입하는 것 또한 가능하다.

상기 두번째 폴리올레핀이 상기 첫번째 폴리올레핀의 존재하에서 생산되기 때문에, 다중형의 또는 적어도 이중형의 분자량 분포가 수득된다.

본 발명의 한가지 구현예에서, 상기 첫번째 공반응물은 수소이고 상기 두번째 공반응물은 공단량체이다. 전형적인 공단량체로는, 헥센, 부텐, 옥텐, 펜텐 또는 메틸펜텐이 있으며, 헥센이 바람직하다.

대안적인 구현예에서, 상기 첫번째 공반응물은 상기 공단량체, 바람직하게는 헥센이다. 본 발명의 메탈로센 촉매 성분이 양호한 공단량체 반응 및 양호한 수소 반응을 나타내기 때문에, 이 구현예에서는 실질적으로 상기 공단량체 전부가 상기 첫번째 반응 영역에서 소비된다. 상기 두번째 반응 영역에서는 상기 공단량체로부터의 간섭이 거의 없는 단일중합 (homopolymerisation) 이 일어난다.

또 다른 구현예에서는, 수소를 상기 첫번째 및 두번째 반응기 둘 다에 도입할 수 있다.

각 반응기의 온도는 60 °C 내지 110 °C, 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C 의 범위일 수 있다.

본 발명은 이제 하기 비제한적인 실시예를 참조하여 보다 상세히 기술될 것이다.

실시예

실시예 1 내지 6

플레이크 (flake) 블렌딩에 의한 폴리에틸렌 이중형 수지의 제조

A: 저분자량 (LMW) 폴리에틸렌 분획 A 내지 C의 벤치 스케일 제조

건조 질소 가스의 흐름하에서 1.8 밀리몰의 트리-이소부틸 알루미늄 (TIBAL) 및 1800 ml 의 이소부탄을 교반기 (ag itator) 가 장치된 5 리터 부피의 건열 고압멸균 반응기(dry autoclave reactor) 내로 도입하였다. 온도를 80 °C 로 올리고, 압력 안정화 이후 수소 가스를 첨가하였다. 그 후 에틸렌의 부분 압력이 10×10^{-5} Pa 에 도달할 때까지 에틸렌 가스를 도입하였다. 앞서 상기 고압멸균 반응기 내로 도입한 수소의 양을, 목적하는 수소 대 에틸렌의 최종 기체상 몰비 (H_2 / C_2 몰비) 가 수득되도록 선택하였다.

그 후, 에틸렌 비스 (4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐) 지르코늄 디클로리드 (Journal of Organometallic Chemistry 288 (1995)의 페이지 63 내지 67 에 발표된 Brintzinger의 방법에 따라 제조됨) 를 함유하는 고체 촉매 A를 200 ml 의 이소부탄과 함께 상기 고압멸균기로 쏟아 부어 중합 반응을 시작하였다. 상기 중합 기간에 걸쳐 온도, 에틸렌의 부분 압력 및 H_2 / C_2 비를 일정하게 유지하였다. 상 기 반응기를 냉각하고 배출구를 열어 상기 반응을 중지하였다. 그 후 상기 반응기로부터 저분자량의 폴리에틸렌을 수집하였다.

상기 중합 조건은 표 1에 명기되어 있다.

B: 고분자량 (HMW) 폴리에틸렌 분획 W 내지 Z의 벤치 스케일 제조

고분자량 분획을 제조하는 방법은, 온도를 80 °C 로 상승시킨 후 수소를 첨가하는 대신, 목적하는 에틸렌 부분 압력 및 $C_6 = / C_2$ 비를 얻기 위하여 다양한 양의 1-헥센 공단량체를 첨가하고 상이한 양의 에틸렌을 도입한 것을 제외하고는, 상기 명시한 저분자량 분획을 제조하는 방법과 동일하였다. 수득된 고분자량 에틸렌-헥센 공중합체를 상기 반응기로부터 수집하였다.

상세한 중합 조건은 표 2에 명시되어 있다.

C: 폴리에틸렌 수지 블렌드 1 내지 6의 제조

상기 이중형의 수지를 제조하기 위하여, CIBA Speciality Chemicals 사로부터 상업적으로 구입가능한 Irganox B22 5 항산화제와 함께, 원하는 양의 상기 실시예 A에서 수득한 저분자량 폴리에틸렌 분획을 원하는 양의 상기 실시예 B에서 수득한 고분자량의 에틸렌-헥센 공중합체와 블렌딩하였다. 결과적으로 생기는 블렌드를 압출기 (상표명 MP19 TC25 의 APV Baker) 에서 펠렛화하였다. 상기 블렌딩 방법의 상세는 표 3에 명시되어 있다.

ISO 1183에 따라 상기 폴리에틸렌의 밀도를 측정한다. HLMI는 21.6 kg의 하중을 사용하여 190 °C에서 ASTM D-1238의 절차를 사용하여 측정한다. MI₂는 2.16 kg의 하중을 사용하여 190 °C에서 ASTM D-1238의 절차를 사용하여 측정한다. μ_0 는 1 s⁻¹의 전단율에서의 점도이며, μ_2 는 100 s⁻¹의 전단율에서의 점도인데, 각각은 길이 대 내부 직경 비가 30:2인 다이를 사용한 값이다. 내환경응력균열성 (ESCR)은 1600 μ m 깊이의 노치를 포함하는 압축 판에서 취한 10x10 mm 시편 상에서 5 MPa의 응력하, 80 °C에서 수행되는 FNCT로 측정된다.

크립 테스트는 프랑크 리그 (Franck rig) 상에서 수행되었다. 각 크립 스테이션은 변형 측정용 신장계 (extensometer)를 장착하였으며, 온도조절된 방에 위치되었다. 약 2 mm의 근소한 두께를 가지는 압출 성형된 직각판으로부터 크립 테스트 시료 ('개뼈' 모양)를 형성시켰다. 상기 개뼈 모양의 테스트 막대의 크기는 ISO 527-2를 따랐다. 상기 판에 대한 압출 성형 조건은 ASTM D1928을 따랐다. 상기 테스트에서, 상기 신장계를 사용하여 크립 거동을 모니터링하고, 11.2 MPa 또는 11.4 MPa 둘 중 하나의 응력 하에서 파손 시간을 (시간 단위로) 기록하였다. 그 결과가 표 3에 나타나 있다.

[표 1]

실시예	MI ₂ 8/2 (g/10분)	H ₂ /C ₂ 기체상 몰비 (x1000)
A	703	3.75
B	770	3.79
C	658	3.60

[표 2]

실시예	HLMI (g/10분)	C2 부분 압력 (bar)	1-헥센 함량 (g)
W	0.08	12	26
X	0.11	12	26
Y	0.08	14	34
Z	0.02	20	35

[표 3]

실시예		1	2	3	4	5	6
LMW 블록	LMW 실시예	A	B	B	B	C	C
	p1	0.55	0.54	0.52	0.50	0.54	0.54
	Mw (kDa)		18.8	18.8	18.8		
	Mw/Mn		2.8	2.8	2.8		
	MI ₂ 8/1 (g/10 분)	37.4	41.0	41.0	41.0	35	35
	MI ₂ 8/2 (g/10 분)	703	770	770	770	658	658
	밀도 (kg/m ³)	975.2	974.3	974.3	974.3		
HMW 블록	HMW 실시예	W	X	X	X	Y	Z
	p2	0.45	0.46	0.48	0.50	0.46	0.46
	Mw (kDa)		403.5	403.5	403.5	409.1	461
	Mw/Mn		3.1	3.1	3.1	2.8	2.9
	HLMI (g/10 분)	0.08	0.11	0.11	0.11	0.08	0.02
	밀도 (kg/m ³)	920.1	920.5	920.5	920.5	919.5	919.2
수지 블렌드	HLMI (g/10 분)	13	22.0	14.9	10.6	18.7	10.7
	MI ₅ (g/10 분)	0.33	0.45	0.33	0.24	0.34	0.15
	HLMI / MI ₅	39.4	48.9	45.2	44.2	54.5	71.3
	밀도 (kg/m ³)	951.6	951.7	950.6	949.4	952.5	952.1
	μ ₀ (dPa.s)	390700	304900	349900	403100	347500	504400
	μ ₂ (dPa.s)	17400	16000	17600	19400	16200	18300
	Tg10	1.25	1.24	1.24	1.24	1.22	1.16
	Tg100	1.18	1.17	1.18	1.18	1.16	1.11
	Mn (kDa)	11	11	12	12	11	12
	Mw (kDa)	198	194	204	215	220	246
	Mz (kDa)	833	809	791	829	945	985
	Mw/Mn	18	17.4	17.2	18.6	19.9	20.1
	FNCT (시간)	6087					
	크립, 11.2MPa/ 23°C (시간)		1340	1121	927		
	크립, 11.4MPa/ 23°C (시간)		350	342	317		

상기 표 3에서의 크립 결과에 관하여, WO 02/34829 (앞서 선행 기술의 논의 에서 언급되었음) 의 실시예 4에 있어서 대응되는 결과는, 11.2 MPa 에서는 403 시간이었고 11.4 MPa 에서는 128 시간이었는 바, 이 선행 기술의 수지가 명백히 열등한 성능을 가짐을 증명하는 것을 주목하여야 한다.

실시예 7 내지 11

저분자량 및 고분자량 에틸렌 중합체 블렌드를 함유하는 폴리에틸렌 수지 제조를 연속적으로 연결된 두 루프 반응기 내에서 이소부탄 중의 현탁으로 수행하였다.

이소부탄, 에틸렌, 수소, 트리이소부틸알루미늄 (TiBAL) 및 촉매 (Journal of Organometallic Chemistry 288 (1995) 의 페이지 63 내지 67 에 발표된 Brintzinger의 방법에 따라 제조된 에틸렌 비스 (4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐) 지르코늄 디클로리드 함유의 촉매 A) 를 상기 첫번째 루프 반응기내로 연속적으로 도입하고, 이 혼합물 내에서 에틸렌 중합반응을 수행하여 저분자량의 단일중합체를 형성하였다. 상기 중합반응의 조건은 하기 표 4에 명시되어 있다. 상기 저분자량 단일중합체를 부가적으로 함유하는 상기 혼합물을 상기 첫번째 루프 반응기로부터 연속적으로 거두어 들이고 수소가 제거되도록 감압 하에 두었다. 그 후 결과적인 혼합물을, 에틸렌, 1-헥센 및 이소부텐과 함께, 상기 첫번째 반응기에 연속적으로 연결된 두번째 루프 반응기 내로 연속적으로 도입하였다. 거기에서, 고분자량의 공중합체를 형성하기 위하여, 상기 에틸렌 및 1-헥센의 중합반응을 수행하였다. 상기 저분자량 및 고분자량 에틸렌 중합체 분

획들의 폴리에틸렌 수지 블렌드를 함유하는 현탁액을 상기 두번째 루프 반응기로부터 연속하여 거두어들 이고, 최종 감압 하에 두어, 이소부텐 및 존재하는 잔여 반응물 (에틸렌, 1-헥센 및 수소) 을 증발시키고 분말 형태의 폴리에틸렌 수지가 회수되도록 하였다. 상기 이소부텐의 탈기 (degassing) 를 완성시키기 위하여 이 분말을 건조시켰다. 상기 두 번째 반응기 내의 상기 중합반응 조건 또한 표 4에 명시되어 있다.

[표 4]

		실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
반응기 1	C ₂ = (% mol)	5.1	6.0	5.8	6.1	4.9
	공단량체	-	-	-	-	-
	H ₂ / C ₂ = (mol%)	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05
	T (°C)	80	80	80	80	80
	체류 시간(h)	1.22	1.25	1.31	1.29	1.10
반응기 2	C ₂ = (% mol)	12.9	11.8	11.8	10.7	10.7
	공단량체	1-헥센	1-헥센	1-헥센	1-헥센	1-헥센
	H ₂ / C ₂ = (mol%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	C ₆ = / C ₂ = (mol%)	9.8	7.9	7.3	6.2	8.26
	T (°C)	75	75	75	75	75
	체류 시간 (h)	1.17	1.02	1.09	1.08	1.08

저분자량 폴리에틸렌 수지 부분 및 또한 최종 폴리에틸렌 수지 둘 다의 측정된 특성이, 추가적인 모세관 점도 (30/2 다이) 및 동역학 점도 측정과 함께, 표 5에 명시되어 있다. 고분자량 수지 부분의 계산된 특성 역시 하기 식에 따라 계산된 밀도와 함께 주어져 있다:

$$d_{\text{수지}} = 0.56p_1 \cdot d_1 + 1.003p_2 \cdot d_2 + 0.00048p_1 \cdot d_1 \cdot d_2$$

[식 중, p₁, p₂ 는 각각 블록 1 및 2의 중량 비율이고, d₁, d₂ 는 이들의 밀도임].

[표 5]

		실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
LMW 블록 (반응기 1)	p1	0.50	0.54	0.56	0.56	0.52
	MI _{28/1} (g/10분)	43.2	44.4	35.3	39.7	30.4
	밀도 (kg/m ³)	975.5	-	974.9	974.3	972.8
	1-헥센 (g/kg)	7	6	8	6	8
HMW 블록 (계산)	HLMI (g/10분)	0.09	0.03	0.03	0.02	0.06
	밀도 (kg/m ³)	923.2	923.1	919.9	921.6	925.1
수지 블렌드	MI ₅ (g/10분)	0.14	0.12	0.20	0.18	0.21
	HLMI (g/10분)	5.6	5.7	8.3	7.1	7.9
	HLMI/MI ₅	40	47.5	41.5	39.4	37.6
	밀도 (kg/m ³)	951.7	952.9	952.0	952.8	952.7
	μ ₀ (dPa.s)	508900	523500	443200	456300	429700
	μ ₂ (dPa.s)	22600	21400	20500	21700	21000

μ_0 / μ_2	22.5	24.4	21.6	21.0	20.5
$\eta_{0.01}$ (Pa.s)	831310	919000	708500	766160	650070
η_1 (Pa.s)	52524.1	54407.8	46124.7	49268.6	45068
$\eta_{0.01} / \eta_1$	15.8	16.9	15.4	15.5	14.4
FNCT (h)	>3000		>3000		

합성

실시에 7 내지 11의 수지에 폴리에틸렌 조성물 100 당, 0.3 중량부의 항산화제 IRGANOX[®] B225, 0.3 중량부의 항산화제 IRGANOX[®] B900, 0.1 중량부의 칼슘 스테아레이트 및 2.25 중량부의 카본 블랙 (carbon black) 을 첨가하였다.

결과적인 조성물을 용융 영역 (스크류 직경 90 mm, 길이 24D 의 단축 압출기(single screw extruder)) 및 균질화 영역 (스크류 직경 90 mm, 길이 36D 의 단축 압출기) 을 포함하는 합성 장치 상에서 시간당 40 kg 의 속도 및 체류시간 540 초로 압출하였다. 상기 합성 장치의 말단에서, 결과로서 생기는 화합물을 스트랜드 펠렛타이저 (strand pelletiser) 로 통과시키고 결과적으로 생기는 화합물의 펠렛을 회수하여 검사하였다. 얻어진 결과가 표 6에 제시되어 있다.

카본 블랙 분산 변수들 (이하 분산 및 분포로 지칭) 은 ISO18553에 따라 현 미경 검사로 측정된다. 분산에 있어서는, 수치가 낮을 수록 더 우수하고; 분포에 있어서는, A1이 가장 우수하고, 이어서 A2, B1, B2, C1 등의 순이다. 일반적으로, 본 발명의 수지는, 일회 통과로 압출 및 펠렛화시, 이 표준에 따라 2 미만의 분산 값 (quotation) 을 가지며 B2 보다 우수한 분포 값을 가진다.

[표 6]

실시예	카본 블랙 분산	카본 블랙 분포
7	0.3	A2
8	0.7	A2
9	0.6	A2
10	0.6	A2
11	0.4	A2

(57) 청구의 범위

청구항 1.

44 내지 55 중량% 의 고분자량 폴리에틸렌 분획 및 45 내지 56 중량% 의 저분자량 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌 수지로서;

상기 고분자량 폴리에틸렌 분획은 밀도가 0.913 내지 0.923 g/cm³ 이고 HLMI가 0.02 내지 0.2 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하고;

상기 저분자량 폴리에틸렌 분획은 밀도가 0.969 g/cm³ 이상이고 MI₂ (8/2) 가 100 g/10분을 초과하는 고밀도 폴리에틸렌을 포함하며;

g/cm³ 로 표시되는 수지의 밀도 D 및 상기 저분자량 분획 P₁ 의 중량 비율 사이의 관계가 0.055P₁ + 0.916 < D < 0.034P₁ + 0.937 로 정의되는 폴리에틸렌 수지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 0.01 라디안/초에서 측정된 동역학 점도 $\eta_{0.01}$ 가 200,000 Pa.s 를 초과하며, 각각 0.01 및 1 라디안/초에서 측정된 동역학 점도들의 비 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 가 8 을 초과하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 앞서 정의된 바 상기 수지의 2 mm 두께의 개뼈 모양의 판에 대하여 수행된 크립 (creep) 테스트에서 11.2 MPa 의 응력하 및 23 °C 의 온도 에서 파손 시간이 500 시간을 초과하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 4.

0.01 라디안/초에서 측정된 동역학 점도 $\eta_{0.01}$ 가 200,000 Pa.s 를 초과하며, 각각 0.01 및 1 라디안/초에서 측정된 동역학 점도들의 비 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 가 8 을 초과하고, 앞서 정의된 바 상기 수지의 2 mm 두께의 개뼈 모양의 판에 대하여 수행된 크립 테스트에서 11.2 MPa 의 응력하 및 23 °C 의 온도에서 파손 시간이 500 시간을 초과하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 5.

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 0.01 라디안/초에서 측정된 동역학 점도 $\eta_{0.01}$ 가 500,000 Pa.s 을 초과하고, 각각 0.01 및 1 라디안/초에서 측정된 동역학 점도들의 비 $\eta_{0.01} / \eta_1$ 가 10 을 초과하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지의 밀도가 0.945 g/cm³ 이상인 폴리에틸렌 수지.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자량 분획의 HLM I 가 0.02 내지 0.15 g/10분인 폴리에틸렌 수지.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저분자량 분획의 MI₂ 가 200 내지 1000 g/10분인 폴리에틸렌 수지.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자량 분획의 밀도가 0.915 내지 0.922 g/cm³ 인 폴리에틸렌 수지.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저분자량 분획의 밀도가 0.970 내지 0.990 g/cm³ 인 폴리에틸렌 수지.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저분자량 분획의 다분산 지수 (polydispersity index) D 가 2 내지 6 인 폴리에틸렌 수지.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자량 분획의 다분산 지수 D 가 2 내지 6 인 폴리에틸렌 수지.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 밀도가 0.948 내지 0.954 g/cm³ 인 폴리에틸렌 수지.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, HLM I 가 3 내지 50 g/10분인 폴리에틸렌 수지.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, g/cm³ 로 표시되는 상기 수지의 밀도 D 및 상기 저분자량 분획 P₁ 의 중량 분율 사이의 관계가 $0.055P_1 + 0.919 < D < 0.034P_1 + 0.939$ 로 정의되는 폴리에틸렌 수지.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, HLMI/MI₅ 비가 30 이상, 바람직하게는 35 이상인 폴리에틸렌 수지.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 일회 통과로 압출 및 펠렛화 후 ISO18553에 따라 현미경 검사로 측정된 바, 2 또는 그보다 우수한 카본 블랙 분산 변수 및 B2 또는 그보다 우수한 카본 블랙 분포 변수를 가지는 폴리에틸렌 수지.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 상기 카본 블랙 분산 변수가 1 또는 그보다 우수하고 상기 카본 블랙 분포 변수가 B1 또는 그보다 우수한 폴리에틸렌 수지.

청구항 19.

파이프 또는 피팅류의 제조를 위한, 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 정의된 폴리에틸렌 수지의 용도.

청구항 20.

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 정의된 폴리에틸렌 수지를 함유하는 파이프 또는 피팅(fitting).

청구항 21.

하기 단계를 포함하는, 이중형의 분자량 분포를 가지는 폴리에틸렌 수지의 제조 방법:

(i) 에틸렌 단량체 및 첫번째 공반응물 (co-reactant) 을 첫번째 중합 조건 하의 첫번째 반응 영역에서 촉매계와 접촉시켜 첫번째 폴리에틸렌을 생산하는 단계; 및

(ii) 에틸렌 단량체 및 두번째 공반응물을 두번째 중합 조건 하의 두번째 반응 영역에서 촉매계와 접촉시켜 첫번째 폴리에틸렌과 상이한 두번째 폴리에틸렌을 생산하는 단계;

이때 상기 폴리에틸렌 수지는 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고, 상기 공반응물 중 하나는 수소이고 다른 하나는 탄소수 3 내지 12 의 1-올레핀을 함유하는 공단량체임.

청구항 22.

제 21 항에 있어서, 각 촉매계가 (a) 일반식 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}'\text{MQ}_2$ 의 비스-테트라히드로인데닐 화합물을 함유하는 메탈로센 촉매 성분(식 중, 각 IndH_4 는 동일 또는 상이하고 테트라히드로인데닐이거나 치환된 테트라히드로인데닐이며, R'은 C₁ 내지 C₄ 알킬렌 라디칼, 디알킬 게르마늄 또는 실리콘 또는 실록산, 또는 알킬 포스핀 또는 아민 라디칼을 포함하는 치환 또는 비치환의 다리이고, M은 IV 족 금속 또는 바나듐이며, 각 Q는 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌 또는 할로겐임); 및 (b) 상기 촉매 성분을 활성화하는 공촉매를 포함하는 방법.

청구항 23.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 상기 첫번째 및 두번째 폴리에틸렌이 두 개의 반응기에서 생산되는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서, 상기 두 개의 반응기가 연속적으로 연결되는 방법.